



REÇU 30 JUL. 2004

OMPI PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 AVR. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

**BEST AVAILABLE COPY**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

reuepot

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 2105C

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>7 AVRIL 2003</b> LIEU <b>31 INPI TOULOUSE</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>0304285</b> DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>07 AVR. 2003</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  Cabinet BARRE LAFORGUE & associés 95, rue des Amidonniers 31000 TOULOUSE	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> CN756-BF10351 Cas 20 CL/MCN			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION DE NANOPARTICULES D'AU MOINS UN OXYDE METALLIQUE CRISTALLIN			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.)	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement public doté de la personnalité civile et de l'autonomie financière	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège		Rue 3, rue Michel Ange Code postal et ville 75016 PARIS Pays FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU <b>7 AVRIL 2003</b> <b>31 INPI TOULOUSE</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>0304285</b>		Réservé à l'INPI	
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		Cabinet BARRE LAFORGUE & associés	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	95, rue des Amidonniers	
	Code postal et ville	31000 TOULOUSE	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		05 61 21 08 67	
N° de télécopie (facultatif)		05 61 22 79 23	
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI <b>P. LUCAS</b>	
Le Mandataire <b>Christian LASSIAILLE</b> CPI N° 921137 C A B I N E T B A R R E L A F O R G U E & a s s o c i é s PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE EN FRANCE ET À L'ÉTRANGER 95, rue des amidonniers 31000 TOULOUSE			

## PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION DE NANOPARTICULES D'AU MOINS UN OXYDE METALLIQUE CRISTALLIN

L'invention concerne un procédé de préparation d'une  
5 composition de nanoparticules d'au moins un oxyde métallique cristallin par  
réaction chimique d'au moins un précurseur organométallique. Elle vise en  
particulier la préparation d'une composition de nanoparticules dispersées d'au  
moins un oxyde métallique cristallin de formes et dimensions au moins  
sensiblement uniformes. Elle s'étend aux nouvelles compositions de nanoparticules  
10 dispersées (colloïdales) de formes et dimensions au moins sensiblement uniformes  
d'au moins un oxyde métallique cristallin ainsi obtenues.

Compte tenu de leurs propriétés spécifiques ouvrant la voie à  
de nombreuses applications industrielles potentielles, les oxydes métalliques  
cristallins, notamment sous forme nanoparticulaire, font l'objet d'intenses  
15 recherches depuis de nombreuses années. Le document « Ceramics » Abbas Khaleel  
and Ryan M. Richards, Nanoscale Materials in Chemistry, Kenneth J. Klabunde,  
2001, John Wiley and Sons, pp 85-120, brosse un état de la technique des  
différentes méthodes envisagées jusqu'à ce jour pour la préparation d'oxydes  
métalliques cristallins nanoparticulaires, à savoir :

20 - les méthodes physiques et/ou aérosol (condensation de  
vapeur ou de gaz ; pyrolyse par jet ; décomposition thermochimique ou par  
flamme ; évaporation thermique ; vaporisation sous vide ; évaporation par laser) :  
ces méthodes physiques procurent en général de faibles rendements, peuvent  
générer des produits indésirables, nécessitent des températures élevées et des  
25 appareillages complexes et coûteux ;

- les méthodes chimiques :

. sol-gel : cette méthode consiste à réaliser l'hydrolyse  
de précurseurs de type alcoolate dans l'eau et/ou un alcool en présence d'un  
catalyseur (un acide ou une base permettant d'accélérer l'hydrolyse de la fonction  
30 alcoxysilane en silanol ou silyléther, notamment un acide minéral ou une base  
minérale tel que HCl, NaOH, KOH), produisant par condensation un gel



d'hydroxydes métalliques, puis une poudre par séchage du gel, et enfin des oxydes par calcination ultérieure ; ainsi, cette méthode nécessite de nombreuses étapes successives incluant des traitements thermiques et n'aboutit en général qu'à des matériaux nanostructurés, mais non à des nanoparticules bien dispersées,

5 . micro-émulsion : bien que prometteuse, cette méthode génère des rendements faibles et nécessite de grandes quantités de solvant, une réaction biphasique et des calcinations ;

. synthèse chimique à basse température en solution et précipitation : ces méthodes nécessitent des étapes finales de séparation sous vide  
10 et/ou calcination à haute température et ne permettent aucun contrôle de la forme et de la taille des particules qui sont en général non dispersées ;

. synthèse mécano-chimique : cette méthode ne permet pas de préparer des nanoparticules dispersées de formes et de dimensions uniformes et prédéterminées.

15 Par ailleurs, EP-0947245 décrit un procédé pour préparer des colloïdes métalliques à partir d'un précurseur organométallique ( $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$  pour l'étain) solubilisé dans un solvant légèrement hydraté tel que l'anisol ou le toluène commercial, chauffage de cette solution maintenue sous gaz inerte à au moins 130°C pour entraîner la décomposition du précurseur, puis suppression des  
20 sous-produits organiques par au moins trois étapes de lavage par du solvant pur. On obtient des nanoparticules d'étain entourées d'une pellicule protectrice d'oxyde d'étain. Ce colloïde métallique peut être utilisé pour préparer une couche sensible d'oxyde d'étain. Pour ce faire, on forme tout d'abord une couche de colloïde métallique, par exemple selon la méthode de dépôt par rotation, que l'on soumet à  
25 une oxydation en deux étapes dont une première à 200°C et une deuxième à 650°C, puis à un recuit à 450°C, pour former une couche de particules d'oxyde d'étain cristallin de 0,02µ de diamètre. On obtient ainsi une couche sensible de particules d'oxyde d'étain sphériques agglomérées.

Les publications « Synthesis and characterization of  
30 monodisperse zinc and zinc-oxide nanoparticles from the organometallic precursor  $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]$  » F. Rataboul et *al.*, Journal of Organometallic Chemistry 643-644

(2002) 307-312 ; et « New procedure towards well-dispersed nickel oxide nanoparticles of controlled size » N. Cordente et *al.*, C.R. Acad. Sci. Paris, chimie/chemistry 4 (2001) 143-148 décrivent l'obtention de colloïdes de particules métalliques mixtes (Zn/ZnO ou Ni/NiO) avec un cœur métallique et une couche d'oxyde par décomposition thermique sous gaz inerte d'un précurseur organométallique, de façon similaire à EP-0947245. La publication F. Rataboul enseigne que des nanoparticules de Zn/ZnO dispersées dans le PVP (polyvinylpyrrolidone) peuvent être obtenues. Les particules obtenues en l'absence de PVP, c'est-à-dire non dispersées, sont oxydées à l'air pendant 3h à 300°C puis 3h à 600°C. On obtient une phase de nanoparticules d'oxyde de zinc pur de structure hexagonale wurtzite sans coalescence mais non dispersées. La publication N. Cordente et *al.* décrit l'obtention de nanoparticules Ni/NiO dispersées dans le PVP, et indique que des essais préliminaires ont été effectués pour l'oxydation de ces particules à 100°C (moins de 130°C pour éviter la décomposition du polymère de dispersion PVP) pendant deux semaines. Mais, ce document admet que cette oxydation ne permet pas de produire des nanoparticules d'oxyde NiO pur, même si les résultats obtenus sont considérés par les auteurs comme prometteurs. Néanmoins, en fait, il s'avère que si le traitement d'oxydation est suffisamment important pour produire des particules d'oxyde, le polymère de dispersion est détruit et les particules oxydées ne sont plus à l'état dispersé.

Ainsi, aucune des méthodes connues sus-citées ne permet d'obtenir directement des nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s) pures. De plus, aucune des méthodes connues ne permet d'obtenir de telles nanoparticules se présentant sous forme dispersée et ayant des formes et des dimensions homogènes, au moins sensiblement uniformes, c'est-à-dire correspondant à une distribution unimodale (répartie autour d'une seule valeur moyenne principale), et notamment sensiblement monodisperses (c'est-à-dire avec une faible dispersion autour de la valeur moyenne).

En outre, la plupart des méthodes connues sont lourdes, nécessitent des matériels complexes et de haute technologie et/ou de nombreuses étapes successives, dont des étapes de traitement thermique et des étapes de séparation (lavage, purification...), produisent de grandes quantités de sous-produits

ou rejets (notamment des solvants) polluants, et sont peu appropriées à une exploitation dans des conditions économiques rentables à l'échelle industrielle.

Par ailleurs, aucune méthode connue ne permet d'obtenir des nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s), se présentant sous forme dispersée, et dont la forme peut présenter une anisotropie de forme (non sphériques), par exemple allongée (bâtonnets, fils, rubans...). Or, dans certaines applications industrielles, l'obtention de nanoparticules de formes et de dimensions uniformes et contrôlées, se présentant sous forme dispersée, et pouvant présenter une anisotropie de forme (notamment allongées) est importante.

10 Dans tout le texte, on adopte la terminologie suivante :

- nanoparticule : toute particule quelle que soit sa forme, présentant au moins une largeur et une épaisseur toutes deux inférieures à 100nm, typiquement comprises entre 1nm et 20nm ;

- précurseur organométallique : toute molécule ou composé de coordination contenant au moins un groupement organique lié à au moins un atome métallique (métal de transition ou élément des groupes principaux) par un atome de carbone ou un hétéro-atome à l'exclusion de l'oxygène (choisi notamment parmi N, P, As, Si, S, Se, Te), de ce groupement organique ; un précurseur organométallique spontanément réactif à l'oxydation est un précurseur qui se transforme de manière exothermique en oxyde alors qu'il est mis seul en présence d'au moins un oxydant tel que l'air ambiant ;

- milieu solvant non aqueux : toute composition apte à former une solution liquide lorsqu'elle est placée au contact d'au moins un composé tel qu'un précurseur organométallique ; cette composition est non aqueuse en ce sens que l'eau ne fait pas office d'agent solvant dans cette composition, qui peut néanmoins comprendre des traces d'eau ; elle peut se présenter à l'état initialement liquide, ou au contraire ne passer à l'état liquide qu'après contact avec le(les) composé(s) à solubiliser ; elle peut être simple, c'est-à-dire formée d'un seul composé, ou au contraire complexe et renfermer plusieurs composés ; en particulier, elle peut renfermer non seulement un ou plusieurs composé(s) faisant office d'agent solvant, mais aussi tout autre composé non consommé par la réaction d'oxydation

sensiblement neutre vis-à-vis de la dissolution du(des) précurseur(s) organométallique(s), et jouant un rôle ou non dans la réaction d'oxydation ;

- solution liquide colloïdale : toute solution limpide de nanoparticules solides dans un liquide (une solution liquide colloïdale diffuse la lumière).

Dans ce contexte, l'invention vise à proposer une composition d'au moins un oxyde métallique cristallin, notamment sous forme de nanoparticules se présentant sous forme dispersée, et ayant des formes et dimensions au moins sensiblement uniformes, et un procédé de préparation d'une telle composition.

- 10 L'invention vise aussi plus particulièrement à permettre l'obtention d'une telle composition avec des formes et dimensions des particules qui peuvent être prévisibles et contrôlées de façon précise, notamment qui peuvent présenter une anisotropie de forme, en particulier être allongées (disques, rubans, fils, bâtonnets, ...). L'invention vise aussi à permettre l'obtention d'une telle composition pouvant se présenter sous la forme d'une solution liquide colloïdale.

- 15 L'invention vise aussi en particulier à proposer un procédé de préparation extrêmement simple, ne nécessitant pas d'appareillage complexe, permettant l'obtention de nanoparticules dispersées d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s) directement et en peu d'étapes, compatible avec une exploitation à l'échelle industrielle dans des conditions économiques satisfaisantes. L'invention vise en particulier à proposer un procédé exempt de traitement thermique et qui ne produit pas de rejets polluants en quantités importantes.

- 20 Pour ce faire, l'invention propose un procédé de préparation d'une composition de nanoparticules d'au moins un oxyde métallique cristallin à partir d'au moins un précurseur organométallique, caractérisé en ce que :

- on choisit un(des) précurseur(s) spontanément réactif(s) à l'oxydation,
- on réalise une solution liquide de ce(ces) précurseur(s) dans un milieu solvant non aqueux,
- 30 - on met cette solution liquide en contact avec au moins un oxydant dans des conditions réactionnelles adaptées pour entraîner directement la production de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s).

Les conditions réactionnelles choisies comprennent notamment :

- le choix du milieu solvant non aqueux ;
- les concentrations initiales ;
- 5        - la température réactionnelle ;
- la pression réactionnelle.

Le procédé de l'invention consiste ainsi à réaliser une réaction chimique d'oxydation directe d'au moins un précurseur organométallique en solution liquide. Il se distingue des procédés sol-gel notamment en ce que l'on  
10 réalise l'oxydation directe du(des) précurseur(s) spontanément réactif(s), qui n'est(ne sont) pas un(des) alcoolate(s), dans un milieu non aqueux, sans catalyseur (tel qu'un acide minéral ou une base minérale), sans passer par une étape contrôlée d'hydrolyse entraînant la formation d'hydroxydes formant un gel (polymère inorganique), et ne nécessitant pas d'étape ultérieure de calcination pour obtenir les  
15 oxydes à l'état cristallin. Dans un procédé selon l'invention, on obtient en effet les nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s) par la seule mise en contact de la solution liquide avec un milieu oxydant, sans étape ultérieure, notamment sans étape de calcination.

Les inventeurs ont constaté avec surprise qu'il est possible  
20 d'obtenir directement sous forme nanoparticulaire l'oxyde métallique à l'état cristallin sans passer par des particules métalliques, à partir d'un précurseur organométallique oxydé en solution liquide à condition de choisir un précurseur spontanément réactif à l'oxydation et avec des conditions réactionnelles appropriées d'obtention d'une oxydation douce. Le procédé selon l'invention permet aussi un  
25 contrôle de la forme, de l'homogénéité des nanoparticules (toutes la même forme), de la taille et de la répartition en taille des nanoparticules, et ceci en une seule étape dans un milieu solvant.

Avantageusement et selon l'invention, on réalise l'oxydation à pression ambiante et à une température comprise entre 0°C et 200°C.

30 Dans la majorité des cas, on peut réaliser l'oxydation à pression ambiante et à une température inférieure à 50°C -notamment à température ambiante-. Ainsi, le procédé selon l'invention est d'une extrême simplicité.

Aucune explication claire ne peut être donnée par les inventeurs à ces résultats surprenants, qui vont à l'encontre des connaissances antérieures.

En particulier, il était considéré jusqu'à maintenant nécessaire, pour obtenir des nanoparticules de matériaux semi-conducteurs cristallins, de passer par une composition de nanoparticules métalliques. En effet, la croissance cristalline requiert soit un passage réversible d'une phase fluide (solution, fusion ou vapeur) à la phase solide, soit une mobilité importante dans la phase solide, et ce pour permettre aux atomes, ions et molécules d'adopter des positions correspondant au développement des réseaux cristallins. Or, si une composition de nanoparticules purement métalliques autorise en son sein les transports d'atomes et les phénomènes de coalescence, et se comporte comme un solide « pseudo-fondu », tel n'est pas le cas des matériaux semi-conducteurs tels que les oxydes qui forment des réseaux cristallins rigides empêchant ces transports à basse température. Ainsi, rien ne pouvait laisser présager qu'il était possible d'aboutir directement à des nanoparticules d'oxyde métallique cristallin.

Au contraire, il était jusqu'à maintenant considéré que la croissance de cristaux semi-conducteurs, notamment d'oxydes, nécessite la mise en œuvre de hautes températures (plus de 1000°C à l'état fondu ou plus de 500°C avec les procédés de dépôt chimique d'organométallique en phase vapeur (OMCVD)).

Dès lors, l'obtention d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s) nanoparticulaire(s) par simple mise en contact d'une solution liquide d'au moins un précurseur organométallique avec l'air ambiant était complètement imprévisible.

Le procédé de l'invention extrêmement simple, peu coûteux, en une seule étape réactionnelle, procure ainsi des avantages considérables et déterminants par rapport à l'ensemble des procédés envisagés jusqu'à maintenant pour l'obtention d'oxydes métalliques cristallins.

Par ailleurs, a posteriori, les inventeurs ont émis l'hypothèse que les résultats surprenants obtenus avec le procédé de l'invention pourraient s'expliquer en partie par le fait que la réaction d'oxydation est favorisée par l'exothermicité de la décomposition du précurseur organométallique. Ainsi, contrairement à ce qui était antérieurement admis, il est possible, en une seule

étape de décomposer un précurseur organométallique pour former directement un oxyde, et ce serait le dégagement de chaleur de cette décomposition qui permettrait d'obtenir un oxyde cristallin.

Compte tenu de ce qui précède, le procédé selon l'invention  
5 peut être mis en œuvre avec tous les éléments pour lesquels il existe un précurseur organométallique spontanément réactif à l'oxydation et pouvant être placé en solution liquide.

Parmi ces éléments, on peut citer : le zinc, le cadmium, le bore, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium, le germanium, l'étain, le titane,  
10 le zirconium, l'hafnium, les lanthanides (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), le scandium, l'yttrium, le silicium, le bismuth et les autres métaux de transition.

A titre d'exemples de précurseurs organométalliques spontanément réactifs à l'oxydation pouvant être utilisés dans un procédé selon  
15 l'invention, on peut citer les composés complexes de coordination comprenant au moins l'un des éléments sus-cités et au moins un groupement choisi parmi : les amidures, les alkyles, les aryles, les cyclopentadienyles, les oléfines, les polyoléfines, les alcynes, les alcynines, les silyles.

Encore plus surprenant est le fait qu'il est possible d'obtenir  
20 de façon sélective, reproductible et quantitative, l'oxyde métallique cristallin à l'état de nanoparticules parfaitement dispersées (non agglomérées) et ayant des formes et dimensions au moins sensiblement uniformes, c'est-à-dire selon une distribution unimodale, notamment sensiblement homogène (faible dispersion), et pouvant même être monodisperses.

25 De plus, les inventeurs ont constaté que le milieu solvant et sa structure permettent de contrôler la taille, la forme et la distribution en taille des nanoparticules.

Pour ce faire, avantageusement et selon l'invention, ledit milieu solvant comprend au moins un composé, dit ligand, choisi parmi les bases de  
30 Lewis aptes à former une liaison chimique -notamment covalente- avec au moins un atome de métal d'au moins un précurseur.

Il a été constaté qu'il est possible de faire varier précisément et de contrôler la forme et les dimensions des nanoparticules d'oxyde(s) obtenues selon le choix du(des) ligand(s) et les différentes conditions réactionnelles mises en œuvre.

5 De tels ligands sont parfois préconisés dans les procédés de préparation de nanoparticules purement métalliques. On sait que, dans ce cas, ils peuvent influencer sur la forme des nanoparticules métalliques obtenus. Néanmoins, du fait, comme indiqué ci-dessus, que les oxydes métalliques cristallins nanoparticulaires ne présentent pas les mêmes propriétés de pseudo-fluidité que les  
10 métaux nanoparticulaires, cet enseignement ne peut pas être transposé dans le cas d'une oxydation directe de l'organométallique. Là encore, l'influence d'un tel ligand dans le cadre de la présente invention ne trouve pas d'explication claire. Les inventeurs ont constaté dans le cas du zinc qu'un ligand amine (par exemple l'hexadécylamine) présent dans la solution liquide avant le commencement de la  
15 réaction d'oxydation entraîne éventuellement la formation d'un composé intermédiaire avec le précurseur organométallique, composé intermédiaire qui subirait l'attaque de l'oxydant et produirait des formes de nanoparticules d'oxyde cristallin différentes de celles résultant de l'attaque directe du précurseur organométallique par l'oxydant.

20 De préférence, dans un procédé selon l'invention, on utilise une quantité de ligand(s) équimolaire à celle des atomes de métal du(des) précurseur(s). Autrement dit, on utilise une quantité stoechiométrique de ligand(s) par rapport aux atomes de métal correspondants du(des) précurseur(s).

Avantageusement et selon l'invention, on choisit un ligand  
25 non volatil à la température réactionnelle, faisant office de dispersant de la composition produite dans le milieu solvant. Ainsi, les nanoparticules d'oxyde(s) se trouvent spontanément à l'état dispersé (colloïde) dans la composition finale.

On peut laisser la solution liquide en présence du(des) ligand(s) reposer à l'abri de tout oxydant pendant une durée prédéterminée avant de  
30 réaliser l'oxydation. Cette durée peut être par exemple de plusieurs heures, notamment de l'ordre de 10h à 20h.



En variante, on peut réaliser l'oxydation immédiatement après la formation de la solution liquide. Le fait de laisser ou non la solution reposer influe aussi sur la forme et/ou la taille des nanoparticules obtenus. Par exemple, dans le cas de l'oxyde de zinc, en l'absence de repos, on obtient plutôt des  
5 nanoparticules de plus petites dimensions.

Pour obtenir des nanoparticules allongées, on utilise au moins un composé organique aliphatique -notamment comprenant une chaîne aliphatique non ramifiée comportant entre 6 et 20 atomes de carbones- à titre de ligand. Avantageusement et selon l'invention, on utilise un ligand choisi dans le groupe des  
10 amines primaires, des thiols, des dérivés du phosphore et des éthers, notamment dans le groupe comprenant l'hexadécylamine, la dodécylamine, l'octylamine, le dodécylthiol.

Avantageusement et selon l'invention, le milieu solvant non aqueux est aussi non alcoolique, c'est-à-dire est en outre exempt de composé  
15 présentant des fonctions hydroxyles réactives, de façon à éviter toute formation d'hydroxyde. En particulier, le milieu solvant non aqueux est avantageusement exempt (aux traces près) de fonctions alcool, et donc est exempt de composé alcool (primaire, secondaire ou tertiaire).

Avantageusement et selon l'invention, ledit milieu solvant  
20 comprend au moins deux composés distincts. En particulier, avantageusement et selon l'invention, ledit milieu solvant comprend au moins un ligand et au moins un composé volatil dans les conditions réactionnelles s'évaporant au fur et à mesure de l'oxydation. Dans une forme de réalisation avantageuse, ledit milieu solvant est formé de THF et d'une amine primaire aliphatique. Les proportions relatives de  
25 THF et d'amine primaire peuvent varier de 100%-0% à 0%-100%; selon la proportion choisie, la forme et/ou la taille des nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s) obtenues varieront.

D'autres composés faisant office de solvant peuvent être envisagés, par exemple l'anisol, l'heptane, le toluène... Le choix dépend en  
30 particulier du(des) précurseur(s) utilisé(s) et de l'(des) oxyde(s) métallique(s) formés.

Par ailleurs, selon l'invention, on peut utiliser un ligand apte à former une solution liquide avec le(les) précurseur(s) lorsqu'il est mis au contact avec ce(ces) précurseur(s). Ainsi, le ligand fait aussi office d'agent solvant pour la solution liquide, et il n'est pas nécessaire d'ajouter un autre agent solvant spécifique au milieu solvant. Par exemple, l'octylamine est liquide à température ambiante. De même, certains précurseurs à l'état solide à température ambiante et certains ligands solides à température ambiante tel que l'hexadécylamine, peuvent former par simple contact mutuel par mélange une solution liquide. En outre, avec un ligand solide à température ambiante, et si le(les) résidu(s) d'oxydation (par « résidu d'oxydation » on désigne tout produit de la réaction d'oxydation autre que l'(les) oxyde(s) métallique(s) et le milieu solvant) est(sont) volatil(s) ou solide(s), la composition obtenue après oxydation peut revenir spontanément à l'état solide puisque le précurseur qui forme la solution liquide avec le ligand a disparu.

Avantageusement et selon l'invention, on choisit chaque précurseur de telle sorte que chaque résidu d'oxydation formé à partir de ce précurseur soit volatil dans les conditions réactionnelles. Ainsi, dans un procédé selon l'invention, la réaction d'oxydation ne produit que des particules solides d'oxyde(s) métallique(s) et un(des) résidu(s) organique(s) volatil(s). Avec un milieu solvant volatil, et lorsque le(les) résidu(s) d'oxydation est(sont) volatil(s), la composition résultant de la réaction d'oxydation est solide. Elle peut être reprise dans un autre milieu solvant et forme alors une solution liquide colloïdale.

Avantageusement et selon l'invention, on réalise l'oxydation sans agitation de la solution liquide, et au contact d'au moins un oxydant à l'état gazeux -notamment l'air atmosphérique-. En particulier, dans un mode de réalisation avantageux et selon l'invention, on utilise un agent solvant volatil, au moins un précurseur organométallique formant un résidu d'oxydation volatil, et on laisse la solution liquide au contact de l'air ambiant sans agitation. L'agent solvant s'évapore au fur et à mesure que l'air oxyde le précurseur en solution, et le résidu d'oxydation autre que l'oxyde métallique s'évapore. Il reste en final une composition solide d'oxyde métallique (avec l'éventuel ligand à la surface des nanoparticules).

D'autres oxydants que l'air ambiant peuvent être utilisés, notamment le dioxygène pur. Néanmoins, c'est un avantage du procédé de l'invention que de permettre la production de nanoparticules d'oxyde(s) cristallin(s) à partir de l'air ambiant.

5                   Avantageusement et selon l'invention, pour la préparation de nanoparticules d'oxyde de zinc cristallin, on choisit le dicyclohexyl zinc  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ , communément désigné  $\text{ZnCy}_2$ , à titre de précurseur. En présence d'hexadécylamine à titre de ligand en proportion équimolaire avec ce précurseur dans le THF et en réalisant l'oxydation par l'air à température ambiante après 17h  
10 de repos préalable, on a obtenu un échantillon homogène de nanoparticules allongées dispersées d'oxyde de zinc cristallin (phase zincite) de 5 nm de largeur, 15 nm de longueur et ayant une distribution de taille étroite. Ces particules de semi-conducteur sont en outre photoluminescentes. De telles nanoparticules solubles en milieu organique présentent un intérêt industriel pratique considérable.

15                   Avantageusement et selon l'invention, pour la préparation de nanoparticules d'oxyde d'étain cristallin, on choisit le bis bis diméthylamidure étain  $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$  à titre de précurseur.

                  Avantageusement et selon l'invention, pour la préparation d'oxyde d'indium, on choisit le cyclopentadiényl indium  $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)$ .  
20                   Avantageusement et selon l'invention, pour la préparation d'un oxyde métallique mixte on choisit au moins deux précurseurs distincts dans le groupe formé parmi le dicyclohexyl zinc  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ , le bis bis diméthylamidure étain  $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$ , le cyclopentadiényl indium  $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)$ .

                  L'invention s'étend à une composition, pouvant être obtenue  
25 par un procédé selon l'invention, de nanoparticules d'au moins un oxyde métallique cristallin se présentant sous forme dispersée, et ayant des formes et des dimensions correspondant à une distribution unimodale. Aucun procédé connu antérieurement à la présente invention ne permet d'obtenir une telle composition. En particulier, il n'est pas possible en pratique d'obtenir une telle composition d'oxyde(s)  
30 cristallin(s) à partir d'une composition de nanoparticules dispersées métalliques pures ou mixtes.

Avantageusement et selon l'invention, les nanoparticules présentent une anisotropie de forme (elles ne sont pas sphériques). Avantageusement et selon l'invention, les nanoparticules ont une forme allongée avec une largeur moyenne inférieure à 50 nm et une longueur moyenne supérieure à deux fois la largeur moyenne. Avantageusement et selon l'invention, les nanoparticules présentent une largeur moyenne comprise entre 2 nm et 7 nm et une longueur moyenne comprise entre 10 nm et 20 nm. Avantageusement et selon l'invention, la composition est constituée de nanoparticules d'oxyde de zinc cristallin à structure hexagonale exempte d'hydroxyde cristallin. Avantageusement, une composition selon l'invention se présente sous la forme d'une solution liquide colloïdale.

L'invention concerne en outre un procédé et une composition caractérisés en combinaison par tout ou partie des caractéristiques mentionnées ci-dessus ou apparaissant ci-après.

D'autres buts, caractéristiques et avantages de l'invention apparaissent à la lecture des exemples suivants et des figures 1 à 15 annexées qui représentent des vues microscopiques de compositions selon l'invention obtenues dans les exemples.

#### Protocole général :

Une solution liquide équimolaire du(des) précurseur(s) en présence du(des) ligand(s) est préparée sous atmosphère d'argon. La concentration de chaque composé de départ dans cette solution est en général de  $0,042 \text{ mol.l}^{-1}$ , mais elle peut être modulée en fonction de la taille des nanoparticules souhaitées. La solution est laissée à l'abri de la lumière pendant une durée d1 (par exemple 17h) sans agitation toujours sous argon (sans contact avec un oxydant). Ce temps d'attente d1 peut être ajusté en fonction de la taille des nanoparticules désirées. Au bout de ce temps d'attente d1 au repos, la solution est placée au contact de l'air ambiant et de l'humidité ambiante. Elle reste en contact avec l'air et l'humidité ambiante pendant une durée d2 qui correspond généralement au temps nécessaire pour l'évaporation totale du solvant, lorsque celui-ci est suffisamment volatil à température ambiante. Dans le cas où le solvant n'est pas complètement évaporé au bout de quelques jours, on constate que des nanoparticules d'oxyde métallique

cristallin sont formées. Lorsque le solvant est suffisamment volatil, et est totalement évaporé, un produit solide correspondant à un échantillon d'oxyde métallique cristallin est obtenu. Dans le cas particulier de ZnO, lorsque le solvant n'est pas assez volatil pour être complètement évaporé, la formation des nanoparticules peut  
5 être vérifiée en irradiant sous UV ( $\lambda = 312$  nm) la solution qui devient luminescente. D'une façon générale, toutes les solutions liquides colloïdales obtenues de ZnO présentent des propriétés de luminescence. Lorsqu'un échantillon solide est obtenu, la diffraction sur poudre de cet échantillon permet de vérifier la phase cristalline obtenue. Dans le cas de ZnO, le diffractogramme obtenu  
10 correspond à du ZnO en phase zincite hexagonale ayant le groupe d'espace  $P_{63mc}$ . Des pics de diffraction additionnels correspondent à des espèces organiques. Ces espèces ont été caractérisées par RMN en solution et correspondent au(x) ligand(s) présent(s) à la surface des particules. Dans le cas des solutions liquides colloïdales, la diffraction électronique des échantillons déposés sur grille de microscopie,  
15 permet de vérifier la cristallinité des nanoparticules. Dans tous les exemples, des nanoparticules cristallines ont été obtenues. Ces grilles de microscopie sont préparées en déposant une goutte de la solution liquide colloïdale sur la grille. L'utilisation de la microscopie électronique à transmission, TEM, permet également d'observer la taille, la forme et l'homogénéité des nanoparticules formées. Dans  
20 tous les exemples, des solutions liquides colloïdales ont pu être obtenues. L'état de surface de ces nanoparticules a été étudié par RMN en solution et la présence du(des) ligand(s) introduit(s) dans le milieu réactionnel a été constatée. Dans le cas des amines, une coordination via la fonction  $NH_2$ - a pu être mise en évidence. Les nanoparticules synthétisées par cette méthode forment des entités se comportant  
25 comme tout produit chimique classique et possèdent par exemple une concentration à saturation pour laquelle l'on passe d'une solution colloïdale à une suspension turbide. Cette concentration est intrinsèque à chaque système. A partir de ces solutions colloïdales, il est possible de former des monocouches de nanoparticules qui ont tendance à s'auto-organiser.

30

#### EXEMPLE 1 :

Dans cet exemple, on évalue l'effet de la concentration initiale sur les nanoparticules obtenues.

Une solution dans le THF équimolaire ( $0,042 \text{ mol.l}^{-1}$ ) du précurseur de zinc,  $\text{ZnCy}_2$ , en présence du ligand hexadécylamine, HDA, est préparée dans un réacteur de type Shlenck sous atmosphère contrôlée d'argon. Elle est ensuite laissée à l'abri de la lumière pendant 17h sans agitation, puis le réacteur est ouvert et placé au contact de l'air et de l'humidité ambiants. Lorsque le THF est complètement évaporé, un solide blanc est obtenu. Ce solide peut être à nouveau dissous dans quelques millilitres de THF et une solution liquide colloïdale est obtenue. Dans ces conditions des nano-rubans de  $10 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$  de taille moyenne sont obtenus (figure 1). Lorsque cette expérience est effectuée dans les mêmes conditions mais avec une solution initiale ayant une concentration de précurseur égale à  $0,125 \text{ mol.l}^{-1}$ , des nano-rubans plus longs ( $15 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ ) sont obtenus (figure 2).

#### EXEMPLE 2 :

Dans cet exemple, on évalue l'effet du solvant choisi sur les nanoparticules obtenues.

L'expérience de l'exemple 1 (figure 1) est effectuée dans les mêmes conditions mais en utilisant respectivement le toluène, l'heptane ou l'anisol à la place du THF pour former la solution initiale. Des nano-disques respectivement de  $13 \text{ nm}$  (figure 3),  $7 \text{ nm}$  (figure 4) et  $14 \text{ nm}$  (figure 5) sont obtenus.

Il est à noter qu'il est aussi possible d'appliquer un procédé selon l'invention en l'absence de solvant soit si le(s) ligand(s) utilisés est(sont) liquide(s), soit si la mise en contact du précurseur avec le(s) ligand(s) entraîne la formation d'une solution liquide d'un complexe intermédiaire ainsi qu'il a pu être mis en évidence dans le cas de  $\text{ZnCy}_2$  en présence de ligand possédant une fonction amine pour lesquels un complexe de type  $\text{ZnCy}_2(\text{RNH}_2)$  a pu être identifié par RMN. En effet, cet intermédiaire peut avoir un point de fusion tel qu'il est liquide à température ambiante. Dans les conditions de concentration standard ( $0,042 \text{ mol.l}^{-1}$ ), avec  $\text{ZnCy}_2$  comme précurseur, et avec différentes amines des nano-rubans ont pu être synthétisés. La longueur de ces nano-rubans dépend de la longueur de la chaîne de l'amine utilisée à titre de ligand. Par exemple, dans le cas de la HDA des nano-rubans de  $15 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$  ont été obtenus (figure 6) alors que

dans le cas de l'octylamine, OA des nano-rubans de 10 nm x 3 nm ont été synthétisés (figure 7).

### EXEMPLE 3 :

Dans cet exemple, on évalue l'effet de la longueur de la chaîne aliphatique du ligand sur les nanoparticules obtenues. Dans le cas de la HDA, des nano-rubans ont été obtenus alors que pour de plus courtes longueurs de chaîne des nano-disques ont été obtenus. Le ligand influe donc sur la forme des nanoparticules. Mais la longueur de la chaîne influe également sur la taille de nanoparticules. Ainsi, lorsque la longueur de la chaîne aliphatique du ligand diminue, la taille des nano-disques obtenus augmente.

Une solution dans le THF équimolaire ( $0,042 \text{ mol.l}^{-1}$ ) du précurseur de zinc,  $\text{ZnCy}_2$ , en présence du ligand dodécylamine, DDA, est préparée dans un réacteur de type Shlenck sous atmosphère contrôlée d'argon. Elle est ensuite laissée à l'abri de la lumière pendant 17h sans agitation, puis le réacteur est ouvert et placé au contact de l'air et de l'humidité ambiants. Lorsque le THF est complètement évaporé, un solide blanc est obtenu. Ce solide peut être à nouveau dissous dans quelques millilitres de THF et une solution liquide colloïdale est obtenue. Dans ces conditions des nano-disques de 9 nm de taille moyenne sont obtenus (figure 8). Cette expérience est renouvelée dans les mêmes conditions mais avec l'octylamine OA à titre de ligand. Des nano-disques de 12 nm sont alors observés (figure 9).

### EXEMPLE 4 :

Dans cet exemple, on évalue l'effet du temps de repos  $d_1$  de la solution initiale sous atmosphère inerte d'argon (avant oxydation) sur les nanoparticules obtenues. Ce paramètre intervient sur la taille des nanoparticules. Dans l'exemple 1 avec la solution à  $0,042 \text{ mol.l}^{-1}$  et avec  $d_1 = 17\text{h}$ , des nano-rubans de 10 nm x 5 nm de taille moyenne sont obtenus (figure 1). Cette expérience est renouvelée dans les mêmes conditions mais avec un temps de repos  $d_1$  nul. Des nano-rubans de 16 nm x 7 nm de taille moyenne sont alors obtenus (figure 10).

### EXEMPLE 5 :

Dans cet exemple, on évalue l'effet du temps d'exposition à l'air et l'humidité ambiants sur les nanoparticules obtenues. Ce paramètre intervient dans l'homogénéité des nanoparticules synthétisées. Par exemple, une solution dans le THF équimolaire ( $0,042 \text{ mol.l}^{-1}$ ) du précurseur de zinc,  $\text{ZnCy}_2$ , en présence du ligand hexadécylamine, HDA, est préparée dans un réacteur de type Shlenck sous atmosphère contrôlée d'argon. Elle est ensuite laissée à l'abri de la lumière pendant 17h sans agitation; puis le réacteur est ouvert et placé au contact de l'air et de l'humidité ambiants. Au bout de 24h, l'évaporation n'est pas encore totale, l'échantillon est constitué à la fois de nano-disques de 3nm et de nano-rubans de 5 nm x 2 nm. Après 72h, l'échantillon est uniquement constitué de nano-rubans de 15 nm x 5 nm de taille moyenne (figure 11).

### EXEMPLE 6 :

Dans cet exemple, on évalue l'effet de la température de réaction sur les nanoparticules obtenues. Les exemples 1 à 5 donnent de bons résultats à température ambiante. En présence d'un solvant (THF), les nanoparticules synthétisées sont moins homogènes et de taille moyenne sensiblement plus petite. Dans les conditions de l'exemple 2 (figure 6) à température ambiante, des nano-rubans de 15 nm x 2 nm de taille moyenne sont obtenus. Lorsque cette expérience est renouvelée dans les mêmes conditions mais à une température de  $46^\circ\text{C}$ , l'échantillon est constitué à la fois de nano-disques de 5 nm et de nano-rubans de 10 nm x 5 nm (figure 12).

### EXEMPLE 7 :

Dans cet exemple, on évalue l'effet de la cinétique d'oxydation/évaporation du solvant sur les nanoparticules obtenues. Ce paramètre influe à la fois sur la forme et sur la taille des nanoparticules synthétisées. Dans les conditions de l'exemple 1 (figure 1) des nano-rubans de 10 nm x 5 nm de taille moyenne sont obtenus. Lorsque cette expérience est renouvelée dans les mêmes conditions mais en équipant le réacteur d'un septum percé d'une canule de 1mm de diamètre et de 3cm de longueur, la cinétique d'oxydation en même temps que l'évaporation du solvant sont beaucoup plus lentes. Au bout de deux semaines en solution, des nano-disques de 7 nm sont obtenus (figure 13).



## EXEMPLE 8 : Oxyde d'étain

Une solution dans le THF équimolaire ( $0,042 \text{ mol.l}^{-1}$ ) du précurseur d'étain  $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$  en présence du ligand hexadécylamine, HDA, est préparée dans un réacteur de type Shlenck sous atmosphère contrôlée d'argon.

5 Elle est ensuite laissée à l'abri de la lumière pendant 17h sans agitation, puis le réacteur est ouvert et placé au contact de l'air et de l'humidité ambiants. Lorsque le THF est complètement évaporé, un solide blanc est obtenu. Ce solide peut être à nouveau dissous dans quelques millilitres de THF et une solution liquide colloïdale est obtenue. Dans ces conditions, des nanoparticules cristallines de taille environ 50

10 nm présentant des facettes sont obtenues (figure 14).

## EXEMPLE 9 : oxydes mixtes

On prépare des oxydes mixtes en suivant la même procédure que dans l'exemple 8 avec une solution dans le THF équimolaire contenant le précurseur de zinc,  $\text{ZnCy}_2$  ( $0,021 \text{ mol.l}^{-1}$ ) ainsi que le précurseur d'étain,

15  $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$  ( $0,021 \text{ mol.l}^{-1}$  en équivalent d'atomes d'étain) en présence du ligand hexadécylamine, HDA ( $0,042 \text{ mol.l}^{-1}$ ). Dans ces conditions, des nanoparticules cristallines de taille inférieure à 10 nm présentant des facettes sont obtenues (figure 15).

## REVENDEICATIONS

1/ - Procédé de préparation d'une composition de nanoparticules d'au moins un oxyde métallique cristallin à partir d'au moins un précurseur organométallique, caractérisé en ce que :

5                   - on choisit un(des) précurseur(s) spontanément réactif(s) à l'oxydation,

                  - on réalise une solution liquide de ce(ces) précurseur(s) dans un milieu solvant non aqueux,

                  - on met cette solution liquide en contact avec au moins un oxydant dans des conditions réactionnelles adaptées pour entraîner directement la production de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s).

2/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le milieu solvant comprend au moins un composé, dit ligand, choisi parmi les bases de Lewis aptes à former une liaison chimique avec au moins un atome de métal d'au moins un précurseur.

3/ - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on choisit un ligand non volatil à la température réactionnelle, faisant office de dispersant de la composition produite dans le milieu solvant.

4/ - Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on utilise un composé organique aliphatique à titre de ligand.

5/ - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on utilise un composé organique comprenant une chaîne aliphatique non ramifiée comportant entre 6 et 20 atomes de carbones à titre de ligand.

6/ - Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise un ligand choisi dans le groupe des amines primaires, des thiols, des dérivés du phosphore et des éthers.

7/ - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on utilise un ligand choisi dans le groupe comprenant l'hexadécylamine, la dodécylamine, l'octylamine, le dodécylthiol.

8/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit milieu solvant comprend au moins deux composés distincts.

- 9/ - Procédé selon les revendications 2 et 8, caractérisé en ce que ledit milieu solvant comprend au moins un ligand et au moins un composé volatil dans les conditions réactionnelles s'évaporant au fur et à mesure de l'oxydation.
- 5 10/ - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit milieu solvant est formé de THF et d'une amine primaire aliphatique.
- 11/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on réalise l'oxydation à pression ambiante et à une température comprise entre 0°C et 200°C -notamment à température ambiante-.
- 10 12/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on choisit chaque précurseur, de telle sorte que chaque résidu d'oxydation formé à partir de ce précurseur soit volatil dans les conditions réactionnelles.
- 13/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'on réalise l'oxydation sans agitation de la solution liquide et au contact d'au moins un oxydant à l'état gazeux -notamment l'air atmosphérique-.
- 15 14/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que ledit milieu solvant est non alcoolique.
- 15/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que, pour la préparation de nanoparticules d'oxyde de zinc cristallin, on choisit le dicyclohexyl zinc  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$  à titre de précurseur.
- 20 16/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que pour la préparation de nanoparticules d'oxyde d'étain, on choisit le bis bis diméthylamidure étain  $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$  à titre de précurseur.
- 25 17/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que pour la préparation d'oxyde d'indium, on choisit le cyclopentadiényl indium  $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)$  à titre de précurseur.
- 18/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que pour la préparation d'un oxyde métallique mixte on choisit au moins deux précurseurs distincts dans le groupe formé parmi le dicyclohexyl zinc  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ , le bis diméthylamidure étain  $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$ , le cyclopentadiényl indium  $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)$ .
- 30

19/ - Composition de nanoparticules d'au moins un oxyde métallique cristallin se présentant sous forme dispersée, et ayant des formes et des dimensions correspondant à une distribution unimodale.

20/ - Composition selon la revendication 19, caractérisée en ce que les nanoparticules présentent une anisotropie de forme.

21/ - Composition selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisée en ce que les nanoparticules ont une forme allongée avec une largeur moyenne inférieure à 50 nm et une longueur moyenne supérieure à deux fois la largeur moyenne.

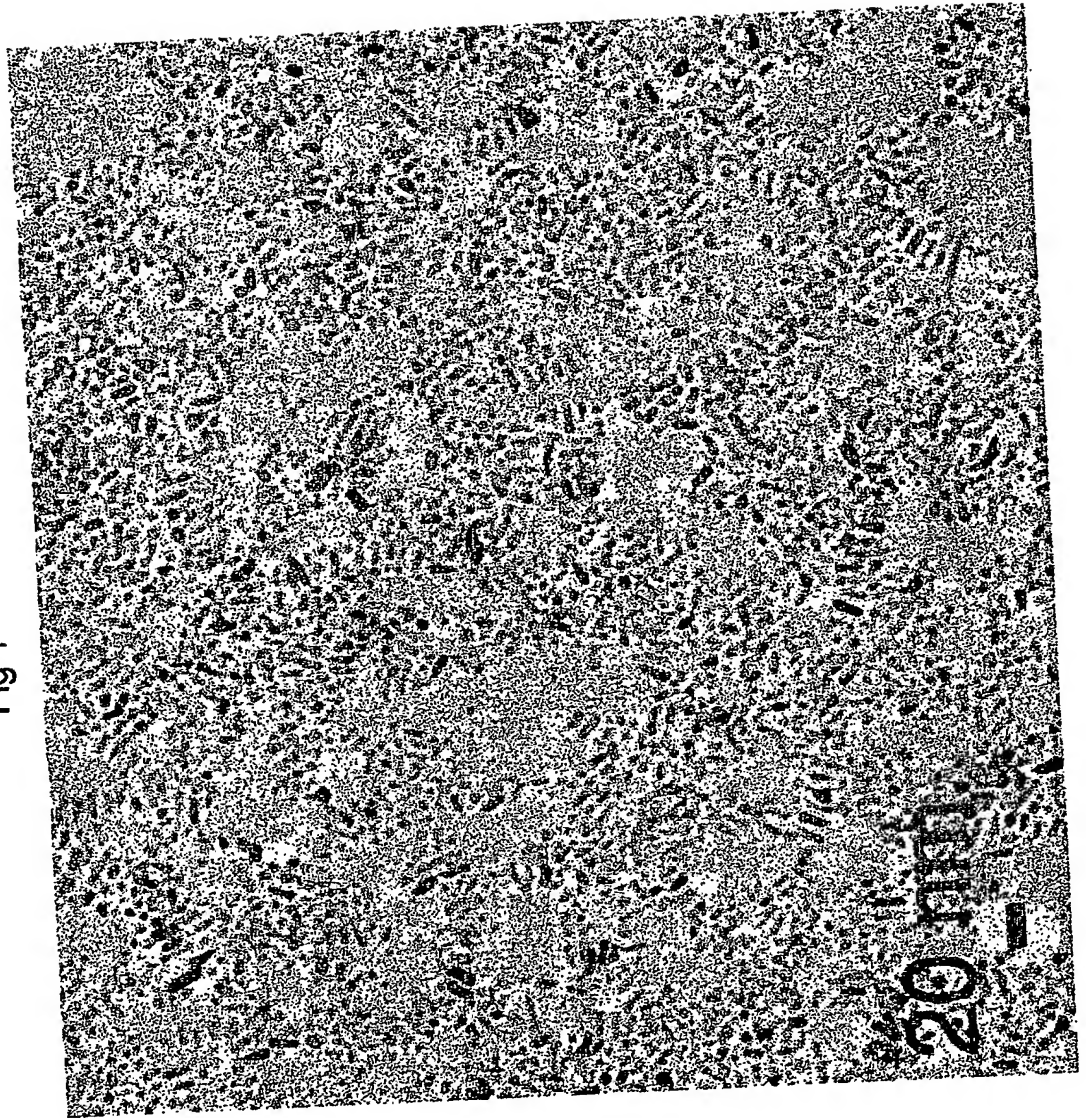
22/ - Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que les nanoparticules présentent une largeur moyenne comprise entre 2 nm et 7 nm et une longueur moyenne comprise entre 10 nm et 20 nm.

23/ - Composition selon l'une des revendications 19 à 22, caractérisée en ce qu'elle est constituée de nanoparticules d'oxyde de zinc cristallin à structure hexagonale exempte d'hydroxyde cristallin.

24/ - Composition selon l'une des revendications 19 à 23, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une solution liquide colloïdale.

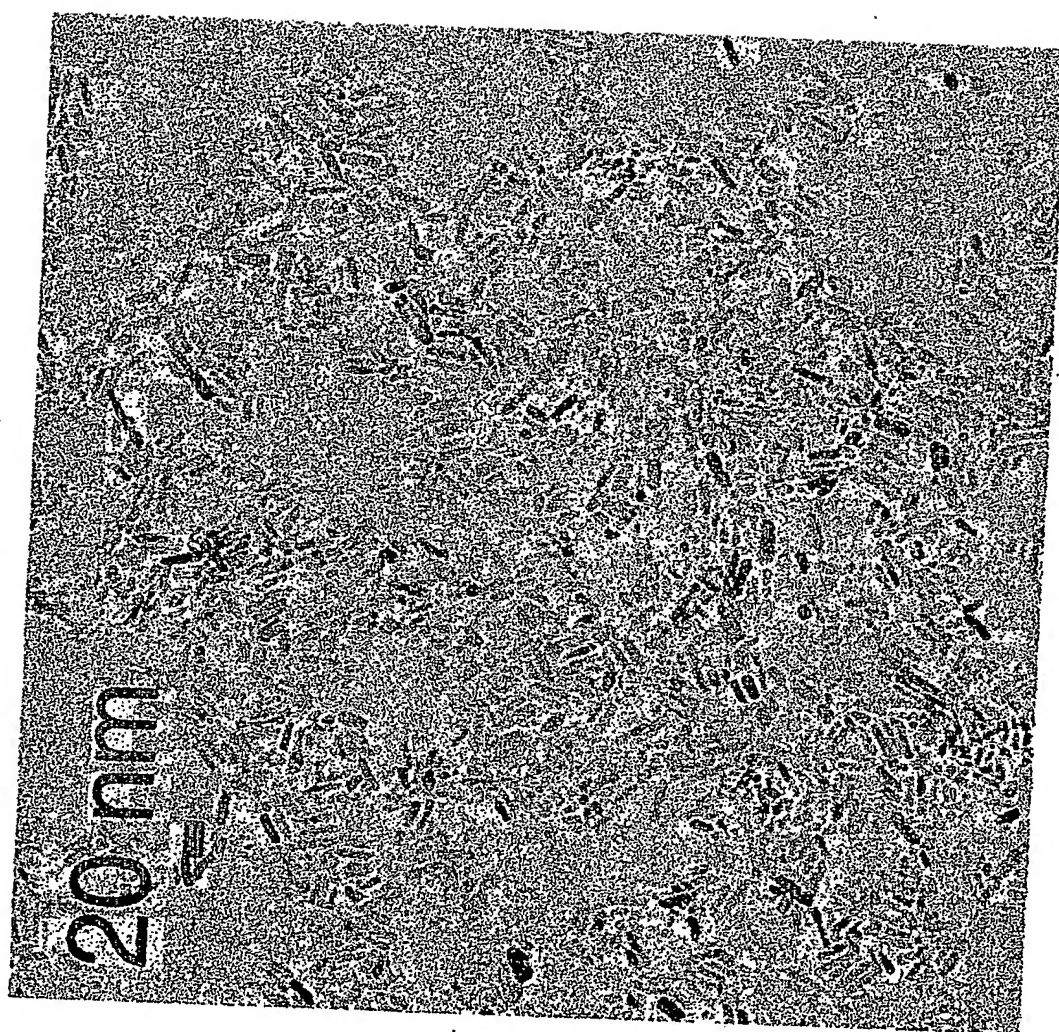
1/15

Fig 1



2/15

Fig 2





3/15

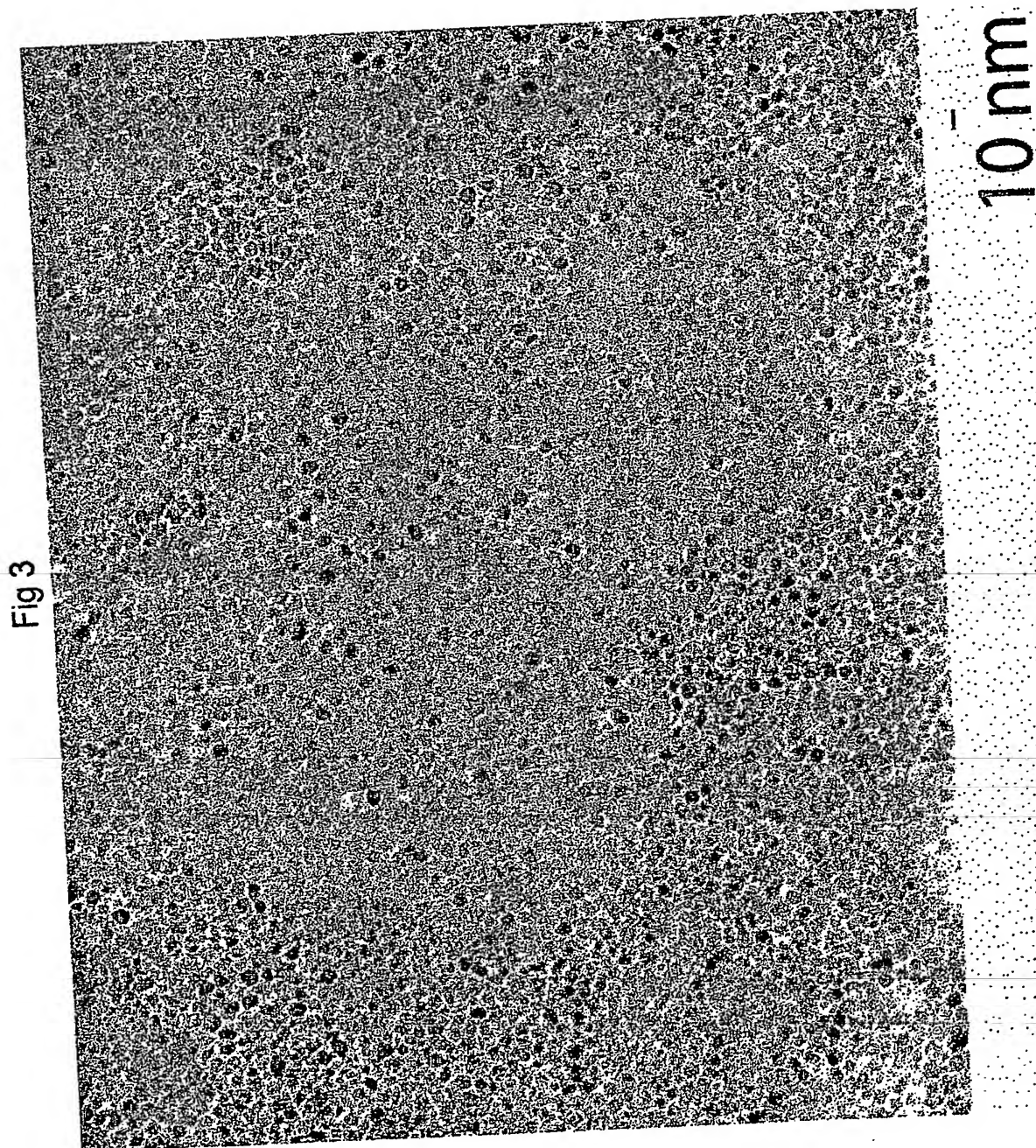
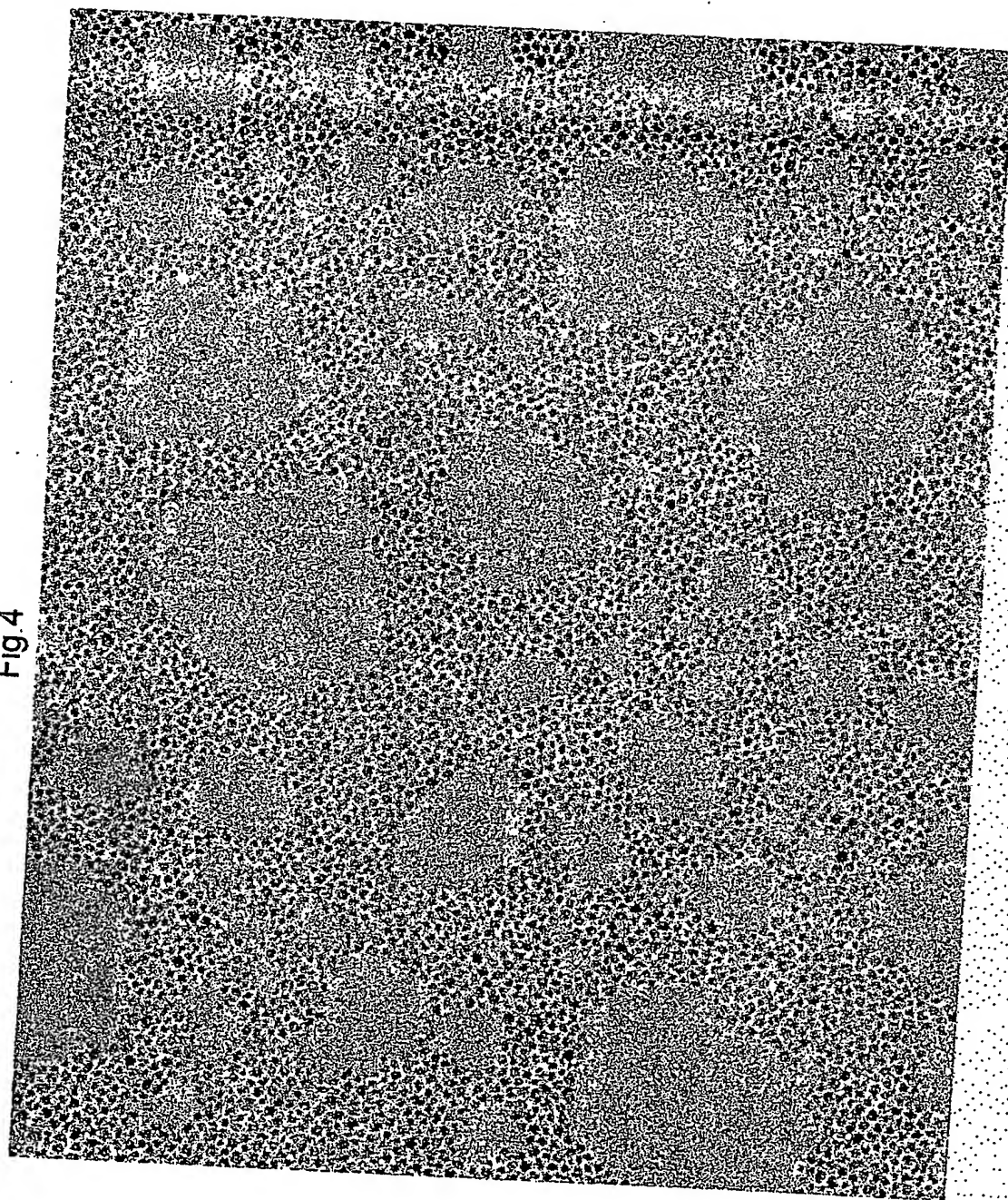


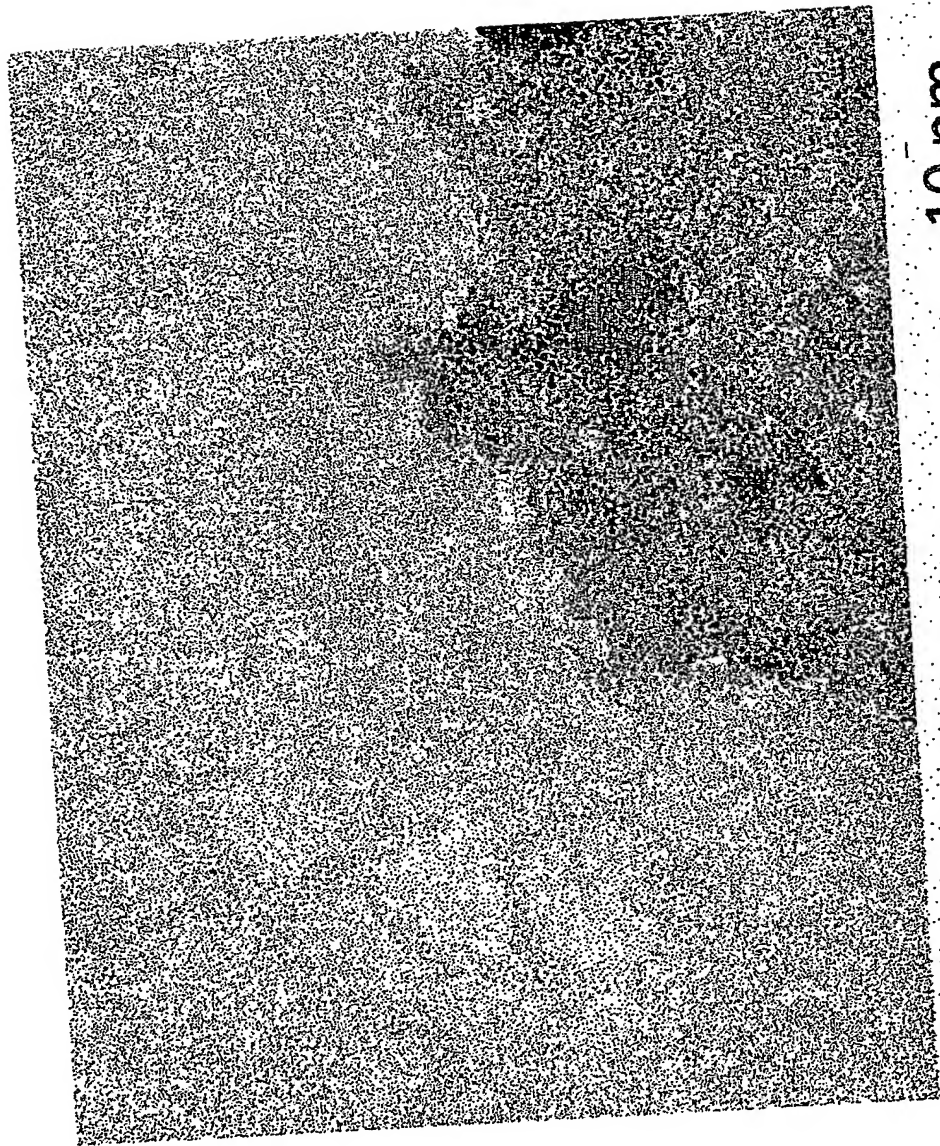
Fig. 4



10 nm



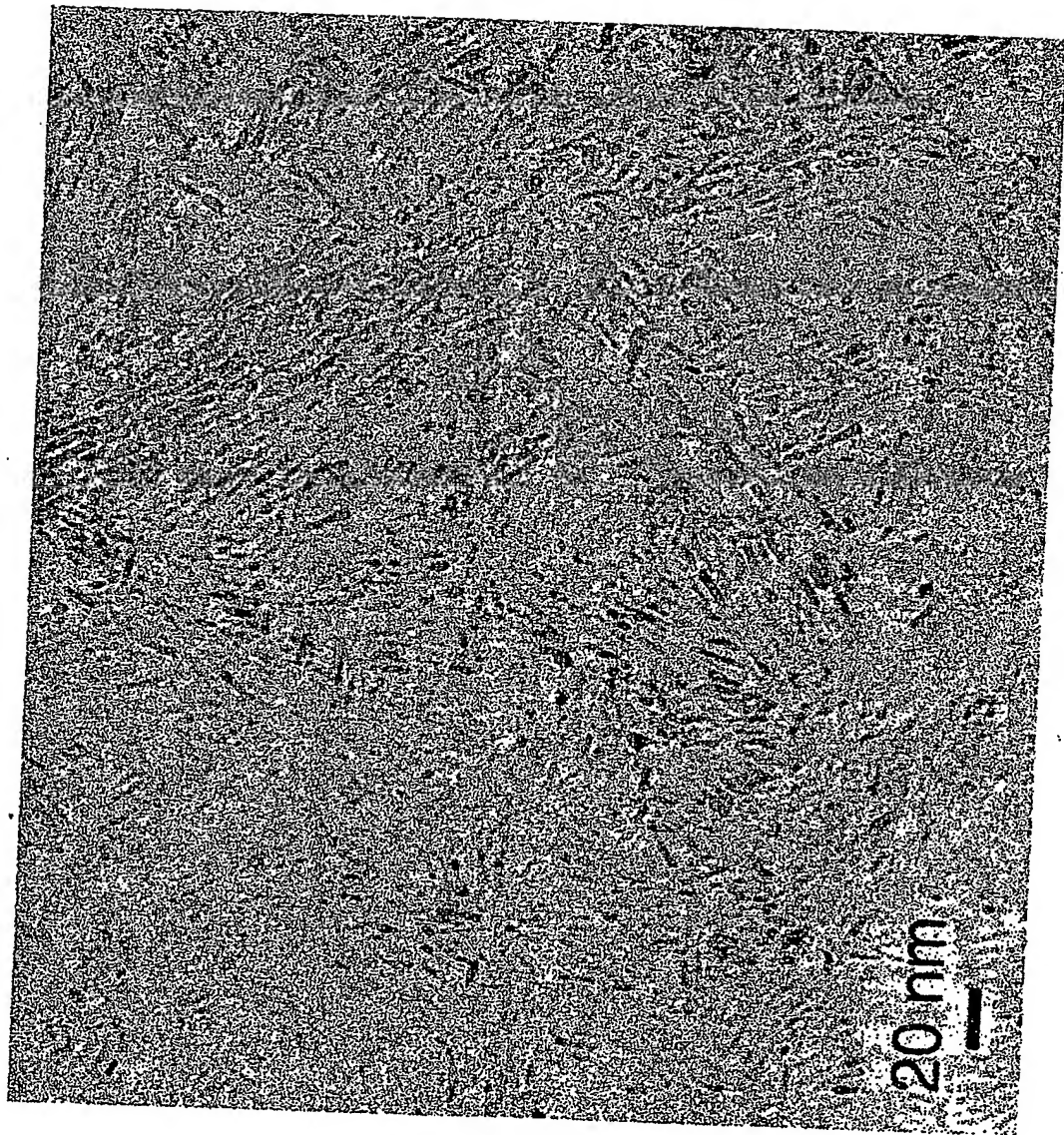
Fig 5



10 nm

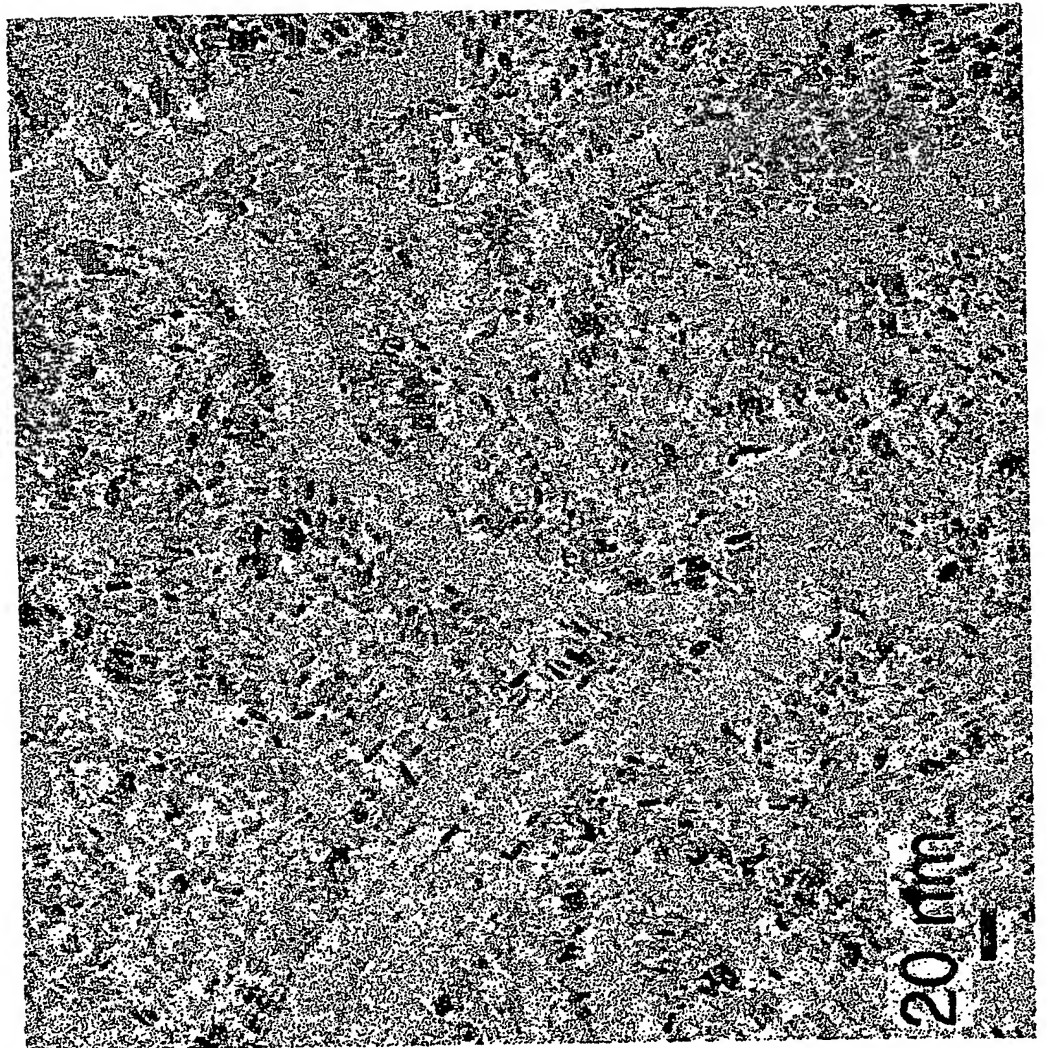
6/15

Fig 6



7/15

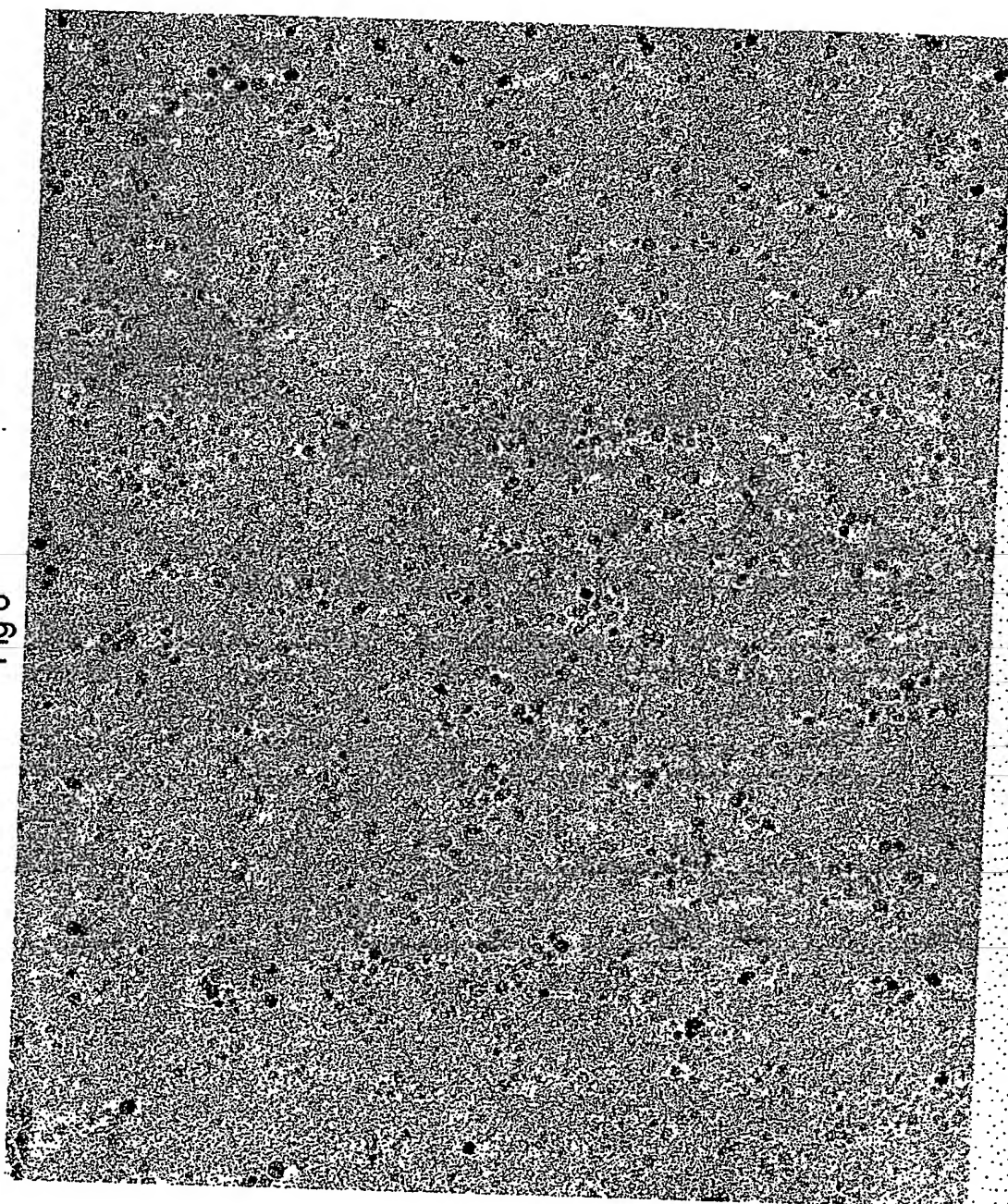
Fig 7





8/15

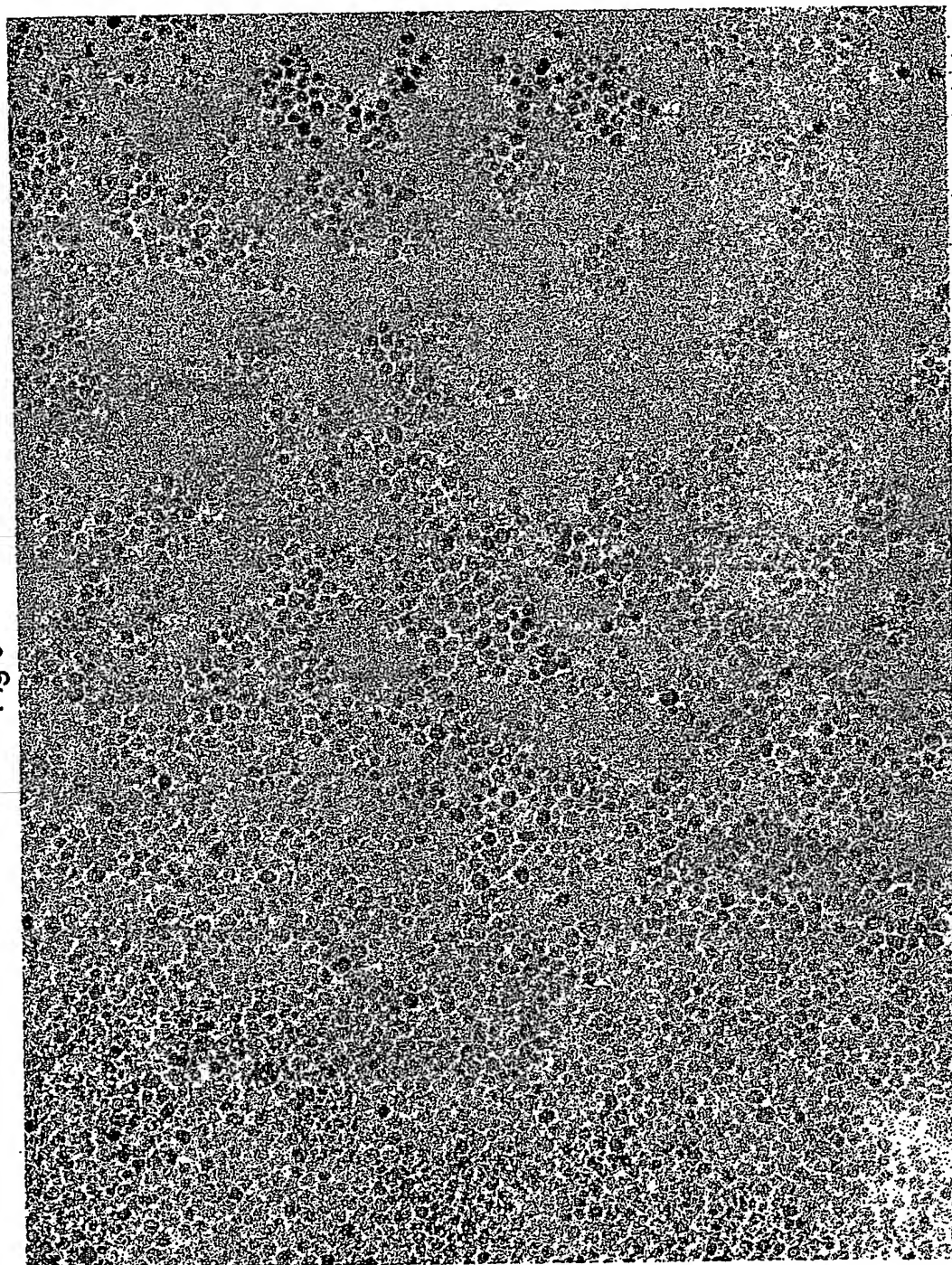
Fig 8



10 nm

9/15

Fig 9

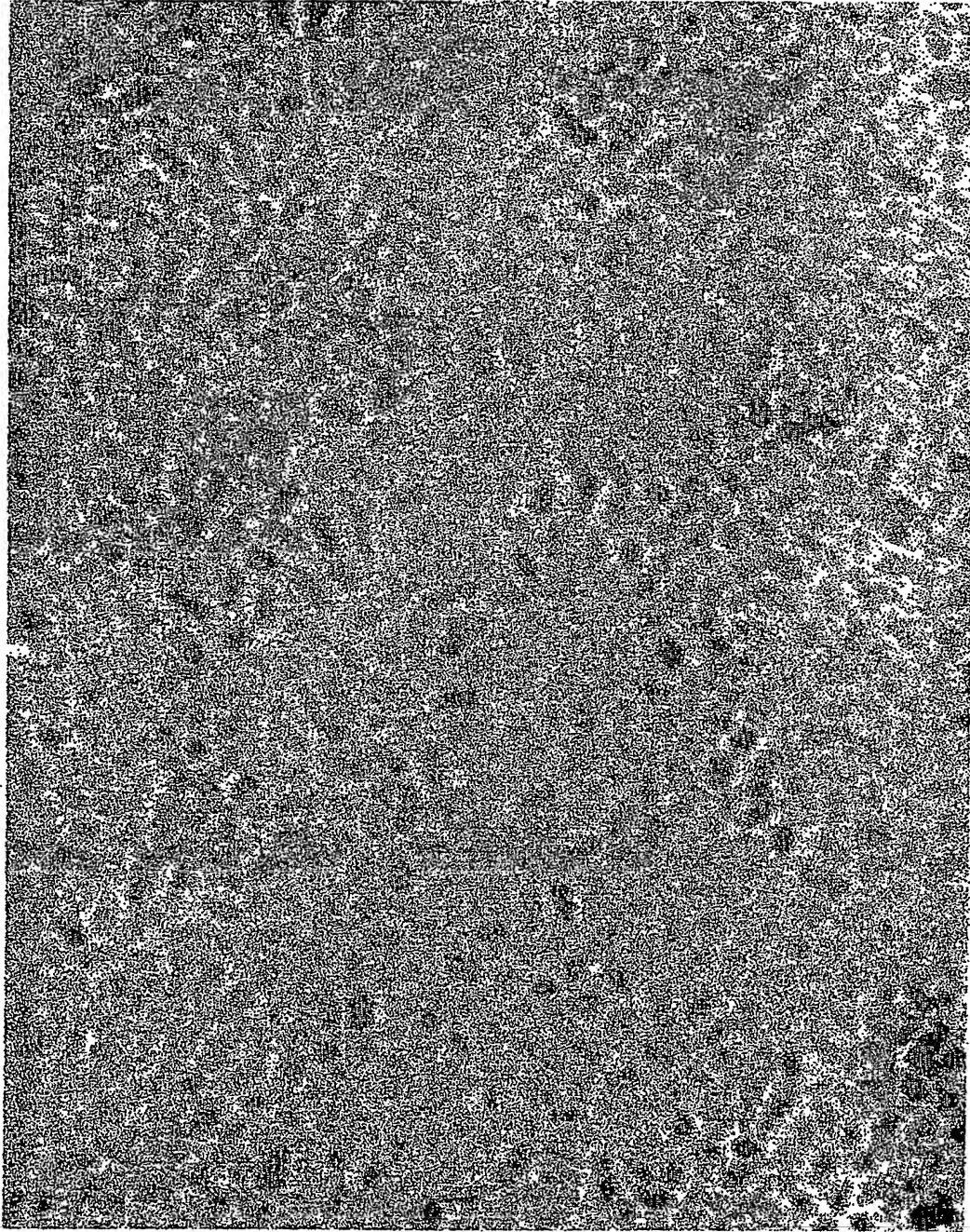


10 nm



10/15

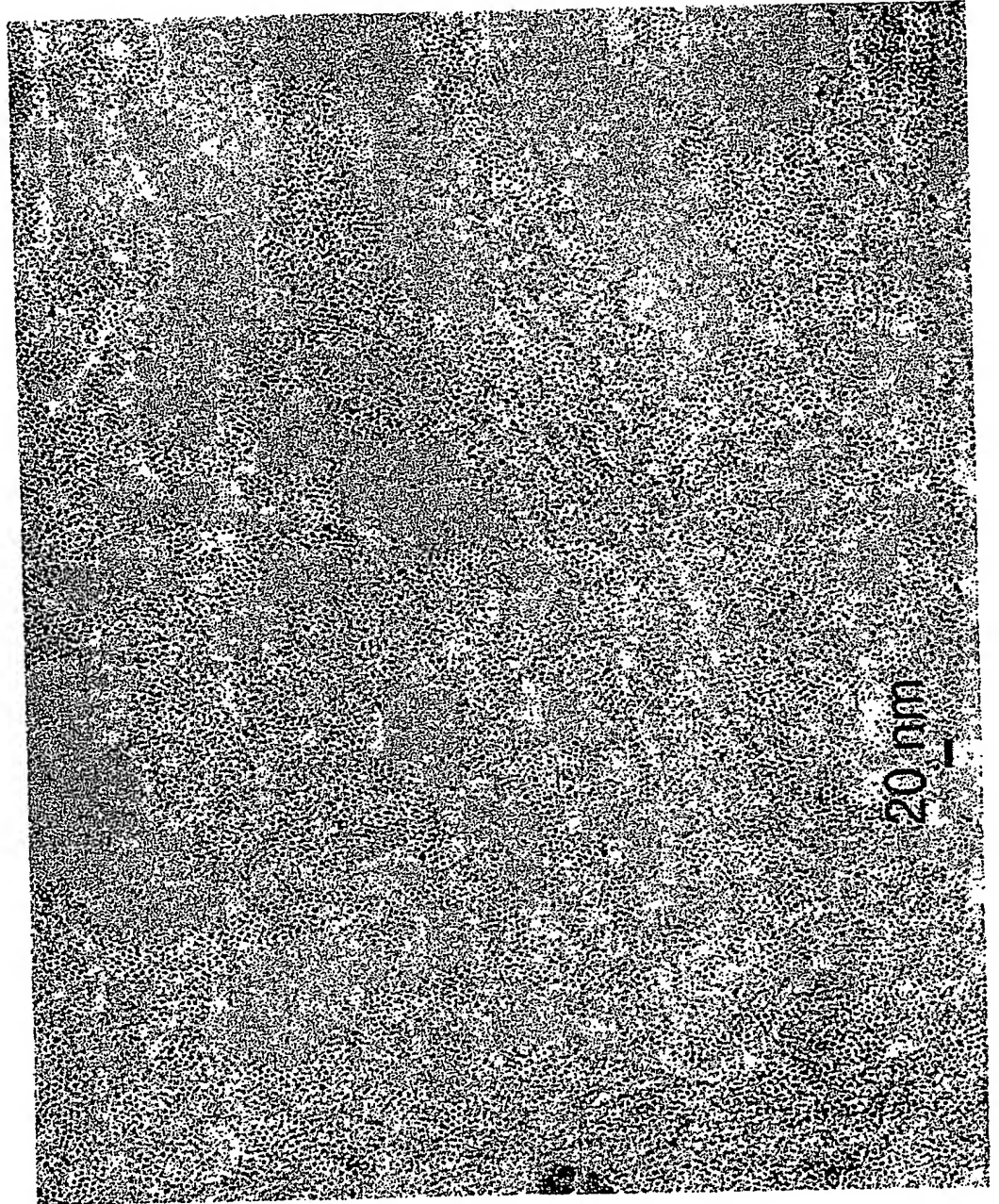
Fig 10



10 nm

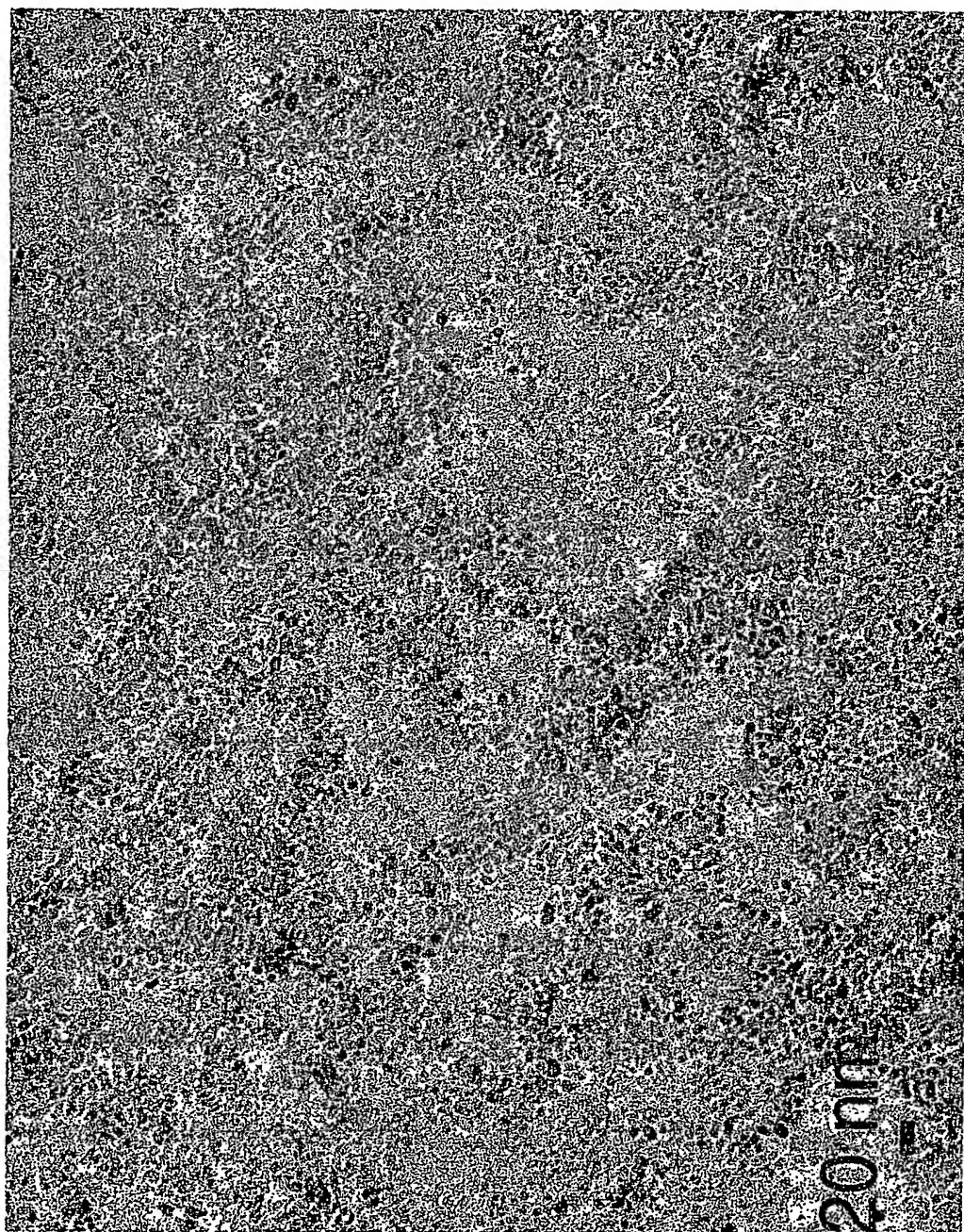
11/15

Fig 11



12/15

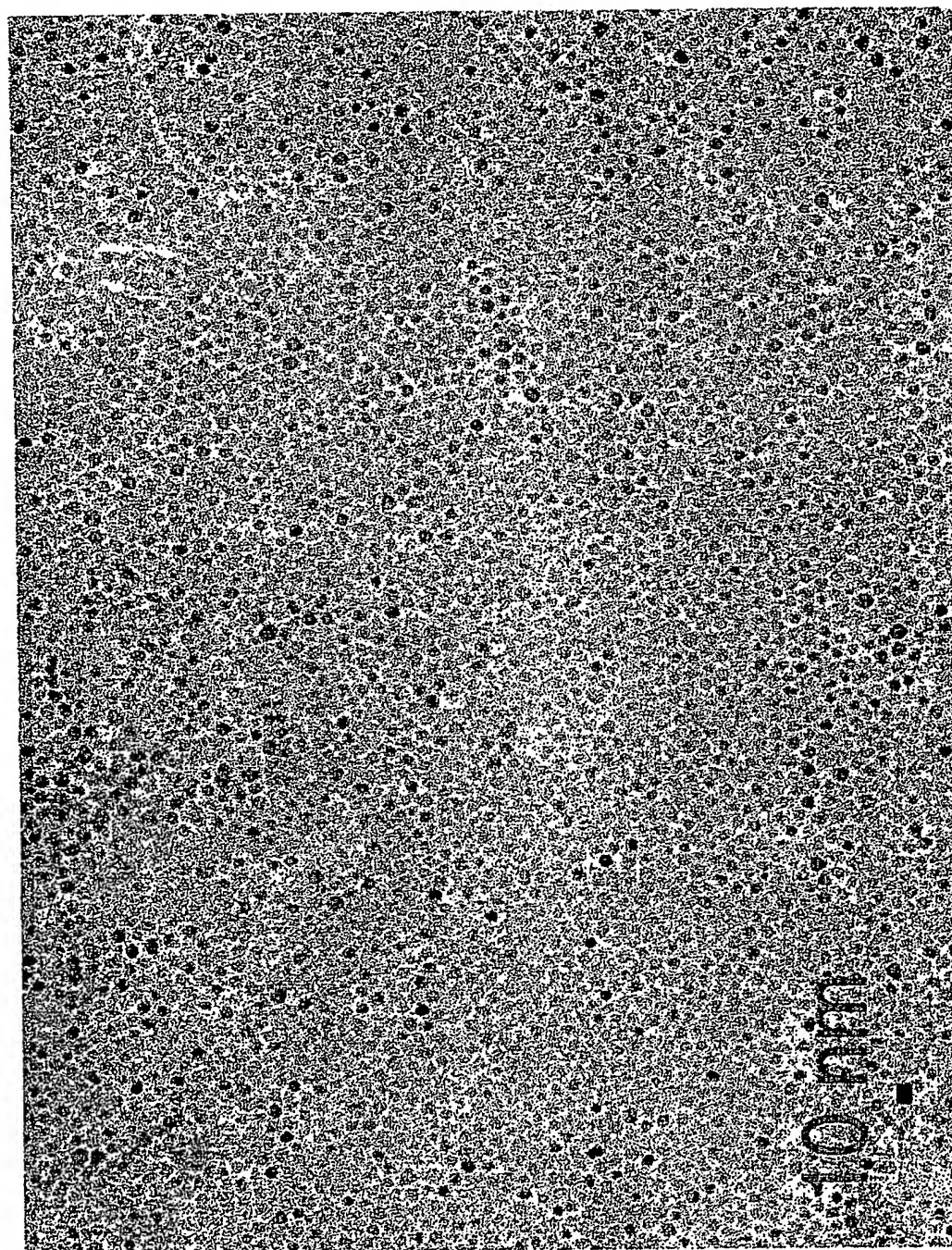
Fig 12





13/15

Fig 13



14/15

Fig 14

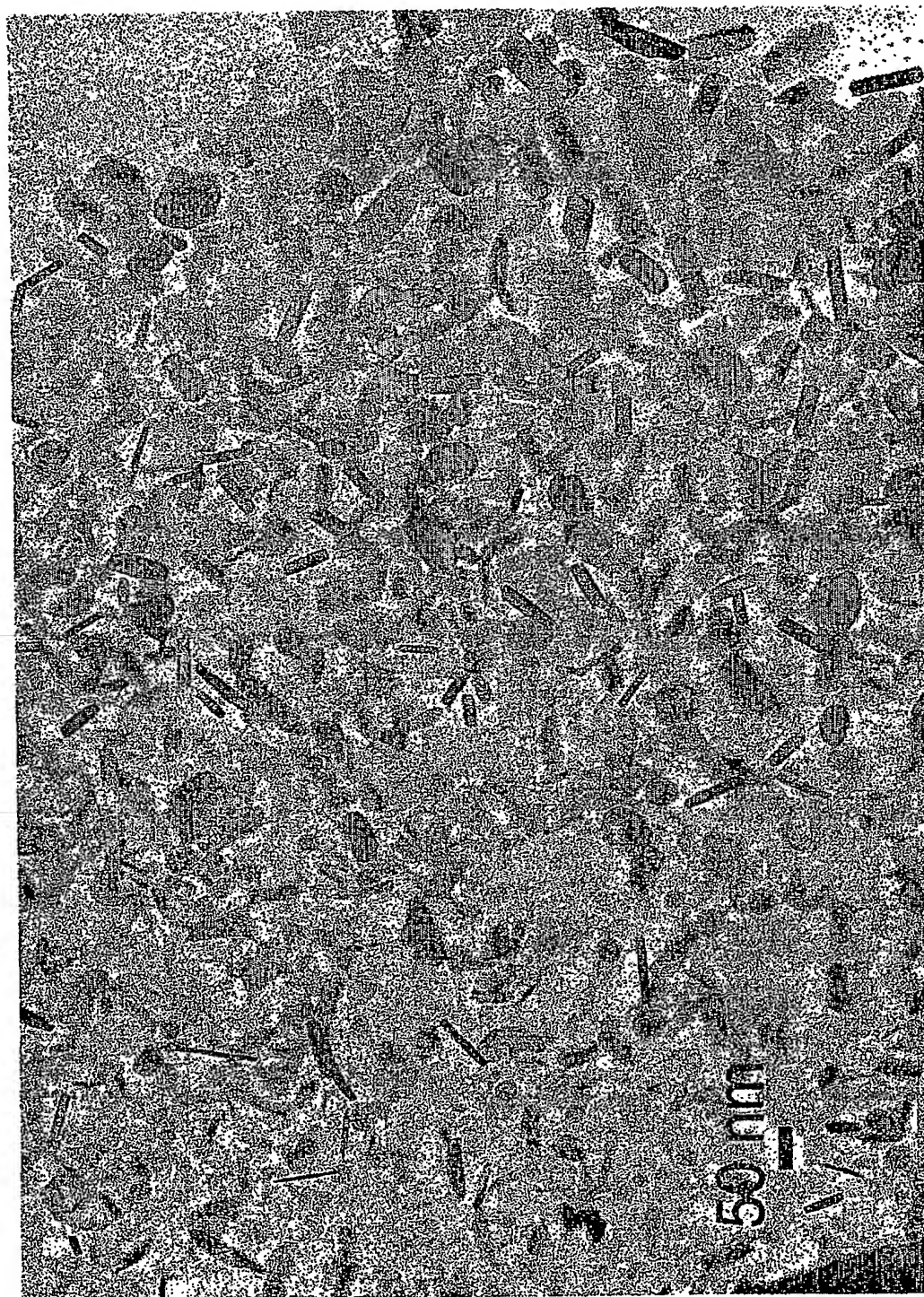
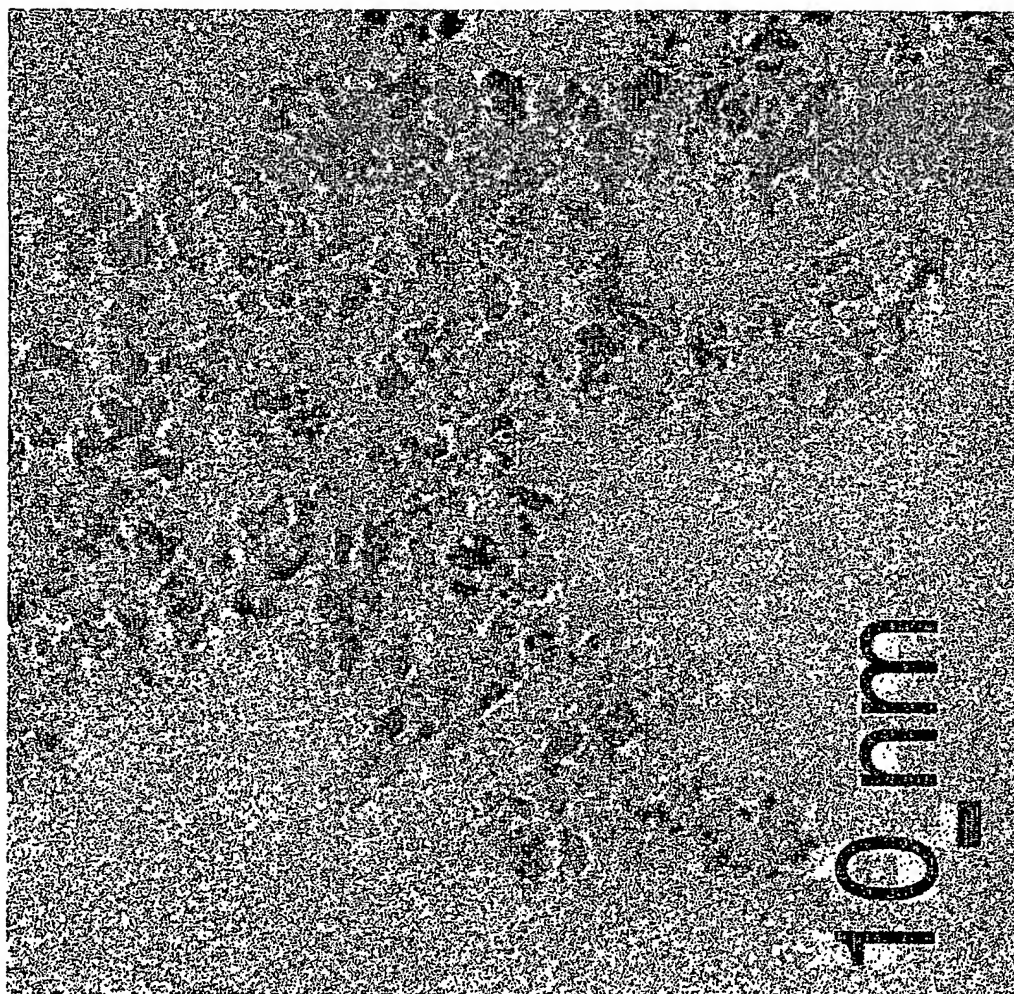


Fig 15



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° .1. / 2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif) CN756 - BF10351 Cas 20 CL/MCN

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION DE NANOPARTICULES D'AU MOINS UN OXYDE METALLIQUE CRISTALLIN.

**LE(S) DEMANDEUR(S) :**

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.)  
Etablissement public doté de la personnalité civile et de l'autonomie financière  
3, rue Michel Ange  
75016 PARIS

**DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :**

<b>1</b>	Nom	KAHN
	Prénoms	Myrtil
Adresse	Rue	110, Grande Rue Saint Michel
	Code postal et ville	31400 TOULOUSE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b>	Nom	MONGE
	Prénoms	Miguel
Adresse	Rue	8, rue Saint-Joseph
	Code postal et ville	31400 TOULOUSE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom	MAISONNAT
	Prénoms	André
Adresse	Rue	12, rue du Canigou
	Code postal et ville	31120 ROQUETTES
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

**DATE ET SIGNATURE(S)**

**DU (DES) DEMANDEUR(S)**

**OU DU MANDATAIRE**

(Nom et qualité du signataire)

Le Mandataire

Christian LASSIAILLE

**CABINET**  
**BARRELAFOREGUE**  
**& associés**

PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE EN FRANCE ET À L'ÉTRANGER  
95, rue des Amidonniers 31000 TOULOUSE

CPI N° 92.1137





reçue le 27/06/03

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 1123E

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 2/2

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 2

Vos références pour ce dossier (facultatif)		CN756 - BF10351 Cas 20 CL/MCN	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL			
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
0304285 PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION DE NANOPARTICULES D'AU MOINS UN OXYDE METALLIQUE CRISTALLIN.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) Etablissement public doté de la personnalité civile et de l'autonomie financière 3, rue Michel Ange 75016 PARIS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :			
1	Nom	CHAUDRET	
	Prénoms	Bruno	
Adresse	Rue	21, rue du Breil	
	Code postal et ville	31120 VIGOULET AUZIL	
Société d'appartenance (facultatif)			
2	Nom		
	Prénoms		
Adresse	Rue		
	Code postal et ville	[ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	
Société d'appartenance (facultatif)			
3	Nom		
	Prénoms		
Adresse	Rue		
	Code postal et ville	[ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	
Société d'appartenance (facultatif)			
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		CABINET BARRELAFOREGUE & associés PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE EN FRANCE ET À L'ÉTRANGER 24, rue des Amidonniers 31000 TOULOUSE	
Le Mandataire		Christian LASSIAILLE	CPI N° 92.1137

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**